



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 09 999 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 09 999.0  
㉑ Anmeldetag: 27. 3. 91  
㉒ Offenlegungstag: 1. 10. 92

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**A 61 K 7/06**  
A 61 K 7/075  
A 61 K 7/08  
A 61 K 7/09  
A 61 K 7/13  
C 11 D 1/90  
C 11 D 3/18

DE 41 09 999 A 1

㉔ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:  
Giede, Karl, 4010 Hilden, DE; Seidel, Kurt, 4000  
Düsseldorf, DE; Müller, Reinhard, Dr., 5140 Erkelenz,  
DE; Hollenberg, Detlef, Dr., 4006 Erkrath, DE

㉖ Haarkosmetische Zubereitungen

㉗ Die Verwendung von Wirkstoffkombinationen bestehend  
aus  
a) einem kationisch derivatisierten Proteinhydrolysat und  
b) einem Kohlenhydrat und/oder  
c) einem kationischen, anionischen oder Ampho-Polymer in  
Mitteln zum Reinigen und zur Pflege der Haare führen zu  
verbesserten Eigenschaften der Haare. Insbesondere wer-  
den Sprödigkeit und Trockenkämmbarkeit verbessert.

DE 41 09 999 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft haarkosmetische Zubereitungen, die eine spezielle Wirkstoffkombination enthalten.

Das menschliche Haupthaar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt.

Dazu gehört beispielsweise die Reinigung der Haare mit Shampoos und Duschpräparaten und das Bleichen, Färben und Verformen von Haaren mit Wellmitteln, Tönungsmitteln und Stylingpräparaten. Als Folge fast aller Haarbehandlungen kann es zu unerwünschten Beeinträchtigungen der Haarstruktur kommen. Diese Beeinträchtigungen zeigen sich u. a. in einer schlechten Naß- und Trockenkämmbarkeit, einer verstärkten elektrostatischen Aufladung, verstärkter Sprödigkeit, verringerter Höchstreißkraft und Reißdehnung der Haare sowie einem verschlechterten äußeren Erscheinungsbild der Frisur.

Eine bekannte Möglichkeit zur Milderung dieser Mißstände ist es, die Haare einer Nachbehandlung mit entsprechenden Wirkstoffen, zumeist kationischen Tensiden, die gegebenenfalls mit weiteren Substanzen kombiniert werden, zu unterziehen.

Dieses Vorgehen kann jedoch in einer Reihe von Punkten nicht befriedigen.

So ist bekannt, daß sich kationische Tenside nur für die Behandlung von nicht fettendem Haar gut eignen; ihre Anwendung bei rasch nachfettendem Haar ist dagegen problematisch, da sie die Haare zusätzlich belasten und die natürliche Nachfettung der Haare verstärken.

Weiterhin sind die üblicherweise als kationische Tenside eingesetzten quartären Ammoniumverbindungen nur unzureichend biologisch abbaubar, so daß ihr Einsatz aus ökologischen Gründen möglichst vermieden oder verringert werden sollte.

Weiterhin unbefriedigend ist, daß die Behandlung mit kationischen Tensiden in der Regel in einem separaten Schritt, üblicherweise einer Spülung, erfolgen muß, da diese kationischen Tenside sich häufig nicht in Zubereitungen mit anionischen Tensiden wie beispielsweise Shampoos einarbeiten lassen.

Eine weitere Stoffgruppe, durch deren Einsatz unerwünschte Beeinträchtigungen der Haare vermindert werden können, stellen Proteinhydrolysate dar.

Die deutsche Patentschrift DE 35 28 168 beschreibt synergistisch wirkende Mischungen aus Proteinhydrolysaten und Mono-, Di- und Oligosacchariden, die sich durch gute Filmbildungseigenschaften, wie sie für die Behandlung unerwünschter Beeinträchtigungen der Haare gewünscht werden, auszeichnen. Mischungen aus bekannten Proteinhydrolysaten und Sacchariden weisen allerdings den Nachteil auf, daß bereits während der Lagerung bei Raumtemperatur die sogenannte Maillard-Reaktion ablaufen kann. Dies führt nicht nur zum Abbau der Wirkstoffe, sondern auch zu einer Braunfärbung der Zubereitung. Diese Braunfärbung wird vom Verbraucher in der Regel nicht akzeptiert, so daß sie durch Zugabe erhöhter Mengen an Farbstoffen überdeckt werden muß.

Es besteht somit weiterhin ein Bedarf an haarkosmetischen Zubereitungen, die sich durch eine Verringerung der unerwünschten Beeinträchtigungen der Haare auszeichnen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß solche haarkosmetischen Zubereitungen die Haare deutlich weniger unerwünscht beeinflussen, die ein kationisch derivatisiertes Proteinhydrolysat (A) und ein Kohlenhydrat (B) und/oder ein kationisches, anionisches oder Ampho-Polymer (C) enthalten. Durch Einsatz dieser Wirkstoffkombinationen wird sowohl die Reißfestigkeit des Haares erhöht, als auch ein besserer Halt der Frisur und ein verbessertes Volumen erhalten. Weiterhin tritt bei den Kombinationen (A)+(B) und (A)+(B)+(C) keine Maillard-Reaktion auf.

Gegenstand der Erfindung sind somit Zubereitungen, enthaltend übliche Bestandteile zum Reinigen und zur Pflege der Haare, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Wirkstoffkombination, bestehend aus (A) einem kationisch derivatisierten Proteinhydrolysat und (B) einem Kohlenhydrat und/oder einem (C) kationischen, anionischen oder Ampho-Polymer enthalten.

Kationisch derivatisierte Proteinhydrolysate (A) sind Substanzmischungen, die beispielsweise durch Umsetzung von alkalisch, sauer oder enzymatisch hydrolysierten Proteinen mit Glycidyltrialkylammoniumsalzen oder 3-Halo-2-hydroxypropyltrialkylammoniumsalzen erhalten werden können.

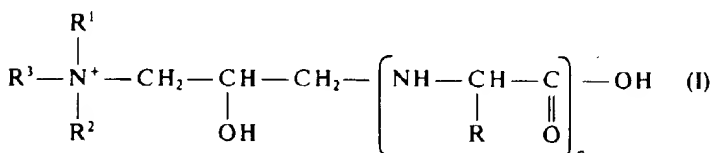
Proteine, die als Ausgangsstoffe für die Proteinhydrolysate dienen, können sowohl tierischer als auch pflanzlicher Herkunft sein. Übliche Ausgangsstoffe sind beispielsweise Keratin, Kollagen, Elastin, Sojaprotein, Milchprotein, Weizenprotein, Seidenprotein und Mandelprotein.

Durch die Hydrolyse entstehen Stoffmischungen mit Molmassen im Bereich von ca. 100 bis ca. 50 000 Dalton. Übliche mittlere Molmassen liegen in einem Bereich von etwa 500 bis etwa 1000 Dalton.

Nähere Einzelheiten über kationische Derivatisierung können u. a. der japanischen Patentanmeldung 77/73 485 (Chemical Abstracts Referat 90:1 74 508v) entnommen werden.

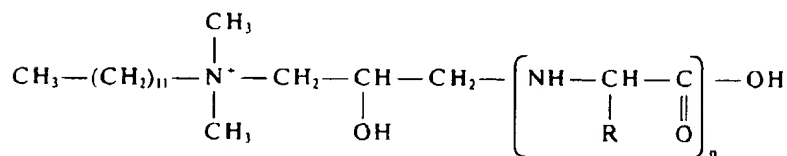
Vorteilhafterweise enthalten die kationisch derivatisierten Proteinhydrolysate eine oder zwei lange Alkylketten mit 8 bis 22 C-Atomen und entsprechend zwei oder eine kurze Alkylkette mit 1 bis 4 C-Atomen. Verbindungen, die eine lange Alkylkette enthalten, sind bevorzugt.

Bevorzugte Verbindungen (A) sind Substanzen der Formel (I),



in der R für die Seitenketten der Aminosäuren des Proteins, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Alkylketten mit 1 bis 4 C-Atomen und R<sup>3</sup> für eine Alkylkette mit 8 bis 22 C-Atomen steht.

Ein auf dem Markt erhältliches Produkt ist Lamequat<sup>RL</sup> (Chemische Fabrik Grünau). Es hat die Struktur



in der R für die Seitenketten der Aminosäuren des Kollagens steht. Eine Bezeichnung analog CTFA ist Lauryldimonium Hydroxypropylamino Hydrolyzed Animal Protein. Dieses Produkt stellt eine besonders bevorzugte Komponente (A) dar.

Als Kohlenhydrate (B) können erfindungsgemäß sowohl Monosaccharide als auch Oligosaccharide, wie beispielsweise Rohrzucker, Milchzucker und Raffinose, eingesetzt werden. Die Verwendung von Monosacchariden ist bevorzugt. Unter den Monosacchariden sind wiederum solche Verbindungen bevorzugt, die 5 oder 6 Kohlenstoffatome enthalten.

Geeignete Pentosen und Hexosen sind beispielsweise Ribose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Alloose, Altrose, Glucose, Mannose, Gulose, Idose, Galactose, Talose und Fructose. Arabinose, Glucose, Galactose und Fructose sind bevorzugt eingesetzt Kohlenhydrate; Glucose ist ganz besonders bevorzugt.

Weiterhin können auch Derivate dieser Pentosen und Hexosen, wie die entsprechenden On- und Uronsäuren (Zuckersäuren), Zuckeralkohole und Glykoside, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugte Zuckersäuren sind die Gluconsäure, die Glucuronsäure, die Zuckersäure, die Mannozuckersäure und die Schleimsäure. Bevorzugte Zuckeralkohole sind Sorbit, Mannit und Dulcit. Bevorzugte Glykoside sind die Methylglucoside.

Quaternierte Kohlenhydrate können ebenfalls erfindungsgemäß als Komponente (B) eingesetzt werden. Das Handelsprodukt Glucquat<sup>R</sup>100 (entsprechend der CTFA-Nomenklatur ein Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride) ist ein bevorzugtes quaterniertes Kohlenhydrat.

Da die eingesetzten Kohlenhydrate üblicherweise aus natürlichen Rohstoffen wie Stärke gewonnen werden, weisen die Kohlenhydrate in der Regel die diesen Rohstoffen entsprechenden Konfigurationen auf (z. B. D-Glucose, D-Fructose und D-Galactose).

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete kationische Polymere (C) sind:

- quaternierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat<sup>R</sup> und Polymer JR<sup>R</sup> im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat H 100, Celquat L 200 und Polymer JR<sup>R</sup>400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.

- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat<sup>R</sup>734 und Gafquat<sup>R</sup>755 im Handel erhältlich.

- Copolymerisate des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat<sup>R</sup> angeboten werden.

- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat<sup>R</sup>100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat<sup>R</sup>550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind:

- Polyacryl- und Polymethacrylsäuren, deren Salze, deren Copolymere mit Acrylsäure- und Methacrylsäureestern und -amiden und deren Derivate, die durch Kreuzvernetzung mit polyfunktionellen Agentien erhalten werden. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Carbopol<sup>R</sup>934, Carbopol<sup>R</sup>934P, Carbopol<sup>R</sup>940, Carbopol<sup>R</sup>950 Carbopol<sup>R</sup>980 und Hostacerin<sup>R</sup>PN 73 erhältlich.

- Polyoxycarbonsäuren, wie Polyketo- und Polyaldehydocarbonsäuren und deren Salze, wie beispielsweise POC<sup>R</sup>HS 5060 und POC<sup>R</sup>AS5060.

- Polymere und Copolymere der Crotonsäure mit Estern und Amiden der Acryl- und der Methacrylsäure, wie Vinylacetat-Crotonsäure- und Vinylacetat-Vinylpropionat-Crotonsäure-Copolymere. Verbindungen dieser Art sind als Luviset<sup>R</sup>CA-66 und Luviset<sup>R</sup>CAP erhältlich.

Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymeren zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

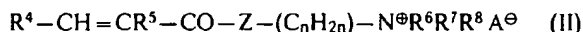
Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer<sup>R</sup> erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einta-

chen Estern darstellt.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Ampho-Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 21 04 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 2 17 274, der europäischen Offenlegungsschrift 2 83 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

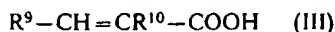
Besonders bevorzugt eingesetzte Ampho-Polymere ist solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (II),



in der  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und  $A^{\ominus}$  das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist und

b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (III),



in denen  $R^9$  und  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und  $A^{\ominus}$  ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

Die Wirkstoffe (A) sind in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten. Konzentrationen von 0,5 bis 5 Gew.-% sind bevorzugt.

Die Wirkstoffe (B) sind ebenfalls in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten. Konzentrationen von 0,5 bis 5 Gew.-% sind bevorzugt.

Es hat sich gezeigt, daß eine besonders vorteilhafte Wirkung dann erzielt wird, wenn die Verbindungen (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 0,5 : 1 bis 2 : 1 vorliegen; Zubereitungen, in denen die Komponenten (A) und (B) in etwa gleichen Gewichtsteilen vorliegen, sind besonders bevorzugt.

Die Wirkstoffe (C) sind in den erfindungsgemäßen Zubereitungen bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

Wenngleich bereits die Kombinationen aus Wirkstoff (A) und Wirkstoff (B) bzw. Wirkstoff (A) und Wirkstoff (C) einen überraschend starken Effekt auf die Struktur und die Eigenschaften des Haares haben, so hat sich gezeigt, daß bei Kombination aller drei Wirkstoffe eine weitere, unerwartet große Wirkungssteigerung auftritt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen daher neben dem Wirkstoff (A) sowohl Wirkstoff (B) als auch Wirkstoff (C). Ganz besonders bevorzugt sind solche Kombinationen aus (A), (B) und (C), bei denen (C) ein Ampho-Polymer ist.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können sowohl in solchen Haarbehandlungsverfahren eingesetzt werden, bei denen die Zubereitung nach Anwendung aus dem Haar wieder ausgespült werden, als auch bei solchen Haarbehandlungsverfahren, bei denen die Zubereitung im Haar verbleibt.

Zubereitungen, nach deren Anwendung die Haare üblicherweise gespült werden, sind beispielsweise Shampoos, Wellmittel und Färbemittel. Produkte, die üblicherweise im Haar verbleiben, sind beispielsweise Haarfestiger, Haarkuren und Fönwellpräparate. Je nach Art der Zubereitung können neben den obligatorischen Komponenten alle für den jeweiligen Anwendungszweck üblichen Hilfs- und Zusatzmittel enthalten sein.

Bei Shampoos sind dies üblicherweise neben der Basis Wasser anionische, nichtionische und zwitterionische Tenside, Perlglanzmittel, Parfüme, Mittel zur Einstellung des pH-Wertes, Farbstoffe, Konservierungsmittel, gegebenenfalls alkoxylierte Fettsäuren und Fettalkohole und Komponenten zur Einstellung der Viskosität.

Haarspülungen, die ebenfalls üblicherweise auf wäßriger Basis aufgebaut sind, enthalten in der Regel quartäre Ammoniumverbindungen, niedere Alkohole, Lösungsvermittler, Wirkstoffe wie z. B. Panthenol, nichtionische Polymere, Mittel zur Einstellung der Viskosität und Parfümöle.

Haarfestiger enthalten in der Regel neben Wasser niedere Alkohole, Tenside, bevorzugt nichtionogen, Stabilisatoren, kationische und/oder anionische Polymere, Mittel zur Einstellung des pH-Wertes sowie, bei Formulierung als Schaumhaarfestiger, Treibmittel.

In Haarfärbemitteln sind üblicherweise direktziehende Farbstoffe und/oder Vorprodukte für Oxidationsfarbstoffe (Kuppler-, Entwickler-Komponenten), Tenside, Fettalkohole und Mittel zur Einstellung des pH-Wertes enthalten.

Wellmittel enthalten in der Regel neben dem Reduktionsmittel (Thioglykolsäure, Thiomilchsäure) Komponenten zur Einstellung des pH-Wertes, Tenside, Komplexmierungsmittel, Lösungsvermittler, Fettalkohole und Parfümöle. Die entsprechenden Fixierlösungen enthalten anstelle des Reduktionsmittels Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid und Kaliumbromat.

## Beispiele

## 1. Bestimmung von Haareigenschaften

Es wurden 4 Shampoos getestet, deren Zusammensetzungen in Tabelle 1 aufgeführt sind.

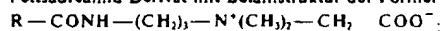
Tabelle 1

Testshampoos

Komponente	1	2	3	4	
Texapon® N 25 <sup>1)</sup>	43	43	43	43	15
Dehyton® K-IS <sup>2)</sup>	10	10	10	10	
Euperlan® PK 810 IS <sup>3)</sup>	5	5	5	5	
Akypo®100 NV <sup>4)</sup>	5	5	5	5	
Edenor KPK C 12-18 + 9,2 EO <sup>5)</sup>	1	1	1	1	20
Konservierungsmittel	0,3	0,3	0,3	0,3	
Natriumchlorid	1,2	0,25	0,19	0,10	
Parfümöl, Farbstoffe	1,1	1,1	1,1	1,1	
Lamequat® L <sup>6)</sup>	—	3	3	3	25
D-Glucose	—	3	3	3	
Polymer JR® 400 <sup>7)</sup>	—	—	0,2	—	
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973 <sup>8)</sup>	—	—	—	1	
Citronensäure	ad pH	7,2	7,2	7,0	30
Wasser		jeweils ad 100			
Viskosität [mPas]	9300	9700	8500	9200	

<sup>1)</sup> Natriumlauryl ethersulfat; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate (ca. 28% Aktivsubstanz in Wasser) (HENKEL).

<sup>2)</sup> Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel



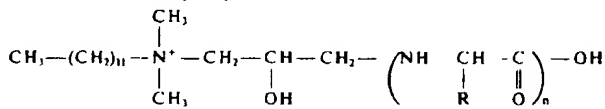
CTFA-Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine (ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser) (HENKEL).

<sup>3)</sup> Mischung von Fettalkoholethersulfaten mit perlglanzgebenden Substanzen; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Sodium Laureth Sulfate (and) Cocoamide MEA (and) Laureth-9 (ca. 37% Aktivsubstanz, davon ca. 13% Aniontensid, in Wasser) (HENKEL).

<sup>4)</sup> C<sub>12-14</sub>-Fettalkohol + 10 EO-essigsäure-Natrium-Salz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth-11 Carboxylate (22% Aktivsubstanz) (CHEM-Y).

<sup>5)</sup> Kokospalmkernölfettsäure (C<sub>12-18</sub>) mit 9,2 Ethylenoxid (HENKEL).

<sup>6)</sup> Kationisches Eiweißhydrolysat der Struktur



(R = Seitenketten der Aminosäuren des Kollagens); Bezeichnung analog CTFA: Lauryldimonium Hydroxypropylamino Hydrolyzed Animal Protein (ca. 35% Trockensubstanz) (CHEMISCHE FABRIK GRÜNAU).

<sup>7)</sup> quaternierte Hydroxyethylcellulose (Union Carbide).

<sup>8)</sup> Polymerisat aus Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und Acrylsäure im Molverhältnis 3:1, mit NaOH neutral gestellt (20% Aktivsubstanz in Wasser).

## a) Zugdehnungsmessungen an behandelten Haaren

Zu den Messungen wurden Haarsträhnen vom Typ 6621 der Firma Alkinco (Strähnenlänge: 12 cm) verwendet.

Die Haare wurden 20 Minuten lang mit dem Testshampoo behandelt, sodann ca. 30 Sekunden gespült und ca. 1,5 Stunden bei 38°C mit einem Heizlüfter getrocknet. Anschließend wurden die Haare 20 Minuten lang ultrablondiert (Zusammensetzung der Ultrablondierung: 6 Gew.-% Wasserstoffperoxid, 15 Gew.-% Ammoniumperoxidisulfat, konz. Ammoniak ad pH 9,4, Rest Wasser) und ca. 1 Minute mit Wasser gespült. Die nassen Haare wurden wie oben ausgeführt shampooiert, gespült und getrocknet. Sodann wurden die Haare kaltgewellt (Welllösung: 7 Gew.-% Thioglykolsäure, konz. Ammoniak ad pH 9,0, Rest Wasser), ca. 1 Minute mit Wasser (38°C) gespült und mit einer Fixierlösung (2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, Citronensäure ad pH 4,0, Rest Wasser) behandelt, wie oben shampooiert, gespült und getrocknet. Der Zyklus Ultrablondierung, Spülung, Shampooie-

rung, Spülung, Trocknung, Kaltwelle, Spülung, Fixierung, Spülung, Shampooierung, Spülung und Trocknung wurde dann noch zweimal wiederholt.

Für die Trockenbestimmung wurde das Haar bei 38°C an der Luft temperiert; für die Naßbestimmungen wurde das Haar bis unmittelbar vor der Messung unter Wasser liegend aufbewahrt.

Es wurden folgende Größen bestimmt:

Höchstreißkraft (Zugkraft, bei der das Haar reißt),  
 15%-Dehnungswert (Zugkraft, bei der das Haar um 15% gedehnt wird),  
 Reißdehnung (% Dehnung, bei der das Haar reißt),  
 Sprödigkeit.

Einzelheiten des Meßverfahrens können der Literatur (Ärztl. Kosmetologie 15, 347 – 355 (1985) und Parfümerie & Kosmetik 72, 74 – 81 (1991)) entnommen werden.

Als Sprödigkeit wurde der Anteil der Haare bezeichnet, die bei 20% Dehnung und weniger einen Haarbruch aufwiesen.

Shampoo				
	1	2	3	4
Naßbestimmung				
Höchstreißkraft [mN]	380	462	390	511
15%-Dehnungswert [mN]	268	307	290	304
Trockenbestimmung				
Höchstreißkraft [mN]	477	446	461	501
15%-Dehnungswert [mN]	432	401	403	418
Reißdehnung [%]	21	28	28	42
Sprödigkeit [%]	68	52	52	30

#### b) Bestimmung der Trockenkämmarbeit

Die Bestimmung der Trockenkämmarbeit erfolgte an braunem Haar (Alkinco 6634, Strähnenlänge: 12 cm; Strähnen-gewicht: 1 g) in Form eines Mittelwert-Paarvergleiches. Zur Bestimmung des Nullwertes wurden die Strähnen 1,5 Minuten lang mit Wasser (1 l/min, 38°C) gespült und ausgekämmt. Danach wurden die Strähnen 40 Minuten lang über einem Lüfter bei 45°C getrocknet. Nach 12stündigem Konditionieren bei 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40% wurde die Kämmarbeit bestimmt. Anschließend wurden die Haarsträhnen 5 Minuten lang mit 100 g der Formulierung behandelt und dann in oben dargestellter Weise gespült, getrocknet und konditioniert. Dann wurde die Trockenkämmarbeit bestimmt. Einzelheiten des Meßverfahrens können der Literatur (Ärztl. Kosmetologie 20, 498 – 502 (1990)) entnommen werden.

Es wurden die folgenden Kämmarbeiten gemessen:

Shampoo	Trockenkämmarbeit		v/n (%)
	vorher (mJ)	nachher (mJ)	
1	6,5	6,5	100
2	5,1	7,6	150
3	5,5	9,7	175
4	7,6	10,9	144

## 2. Anwendungsbeispiele

## a) Schaumhaarfestiger

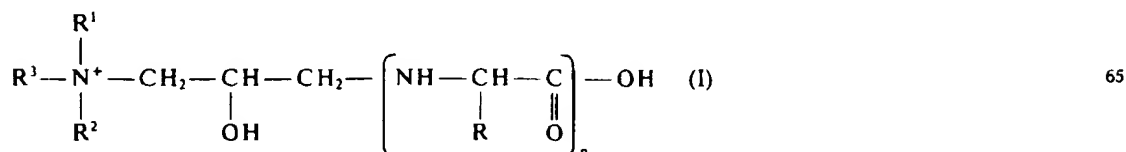
	Gew.-%	
Eumulgin 05 <sup>9)</sup>	0,5	
Luviset CA-66 <sup>10)</sup>	4,5	
AMP-95 <sup>11)</sup>	0,4	
Gafquat 755 <sup>12)</sup>	0,5	10
D-Glucose	0,2	
Lamequat®L	0,2	
Ammoniak (25%ige Lösung)	0,1	
Parfümöl	0,13	
Ethanol	5,0	15
Drivosol®3,5 <sup>13)</sup>	7,0	
Wasser	ad 100	
9) Oleylalkohol + 5 Ethylenoxid; CTFA-Bezeichnung: Oleth-5 (HENKEL)		
10) Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymer (90 : 10) (BASF)		
11) 2-Amino-2-methylpropanol (95% Aktivsubstanz, Rest Wasser) (ANGUS CHEMIE)		
12) Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymer, mit Diethylsulfat quaterniert; CTFA-Bezeichnung: Polyquaternium 11 (ca. 19% Aktivsubstanz in Wasser) (GAF)		
13) Propan-Isobutan-Butan-Dimethylether-Gemisch (24 : 72 : 3 : 1) (HÜLS)		

## b) Spülung

	Gew.-%	
Cremophor®RH 40 <sup>14)</sup>	1,5	
Dehyquart®SP <sup>15)</sup>	1,0	35
Luviskol® 30 <sup>16)</sup>	1,0	
Panthenol	1,0	
D-Glucose	2,0	
Lamequat®L	1,0	
Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	3,0	40
Hydroxyethylcellulose	1,8	
Ethanol (96%)	12,0	
Wasser	ad 100	
14) hydriertes Rizinusöl, mit 45 Mol Ethylenoxid pro Mol Rizinusöl umgesetzt (BASF)		
15) Oxyethylalkylammoniumphosphat; CTFA-Bezeichnung: Quaternium-52 (50% Aktivsubstanz in Wasser) (HENKEL)		
16) Polyvinylpyrrolidon (95% Aktivsubstanz, Rest Wasser) (BASF)		

## Patentansprüche

1. Zubereitungen, enthaltend übliche Bestandteile zum Reinigen und zur Pflege der Haare, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Wirkstoffkombination bestehend aus
- A) einem kationisch derivatisierten Proteinhydrolysat und
- B) einem Kohlenhydrat und/oder
- C) einem kationischen, anionischen oder Ampho-Polymer enthalten.
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß (A) eine Verbindung der Formel (I) ist,



wobei R für die Seitenketten der Aminosäuren des Proteins, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Alkylketten mit 1 bis 4 C-Atomen und R<sup>3</sup> für eine Alkylkette mit 8 bis 22 C-Atomen steht.

3. Zubereitungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß (A) eine Verbindung der Formel (I), in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Methylgruppen und R<sup>3</sup> eine Laurylgruppe darstellt, ist.

4. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (B) ein Kohlenhydrat mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen enthalten ist.

5. Zubereitungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenhydrat Glucose enthalten ist.

6. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (C) ein Ampho-Polymer enthalten ist.

7. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten ist.

8. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten ist.

9. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (C) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten ist.

10. Verfahren zur Behandlung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf das Haar aufgebracht wird und nach einer Einwirkzeit wieder ausgespült wird.

11. Verfahren zur Behandlung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf das Haar aufgebracht wird und dort verbleibt.